

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer: **0 354 316 A1**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **89110336.8**

Int. Cl. 4: **C10G 25/05, C07C 7/13**

Anmeldetag: **08.06.89**

Priorität: **23.07.88 DE 3825169**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.02.90 Patentblatt 90/07**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT NL SE**

Anmelder: **HÜLS AKTIENGESellschaft**  
**Patentabteilung / PB 15 - Postfach 13 20**  
**D-4370 Marl 1(DE)**

Erfinder: **Wildt, Thomas, Dr.**  
**Wüstenhöferstrasse 154**  
**D-4300 Essen 1(DE)**

Erfinder: **Nierlich, Franz, Dr.**  
**Vikariestrasse 15**  
**D-4370 Marl(DE)**

Erfinder: **Dröste, Wilhelm, Dr.**  
**Pommernstrasse 4 a**  
**D-4370 Marl(DE)**

Erfinder: **Neumeister, Joachim, Dr.**  
**Bitterfelder Strasse 4**  
**D-4370 Marl(DE)**

Erfinder: **Scholz, Bernhard, Dr.**  
**Kerkenkamp 4**  
**D-4370 Marl-Polsum(DE)**

**Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen.**

Bisher werden Schwefelverbindungen aus Kohlenwasserstoffen durch Adsorption an Aktivkohle, Silikaten und Zeolithen entfernt. Auch die Verwendung eines Zink- und Mangan-haltigen Zeolithen ist bekannt. Alle bisherigen Verfahren eignen sich aber nicht zur Entfernung von Schwefelspuren aus Kohlenwasserstoffen. Das neue Verfahren soll somit eine Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen ermöglichen.

Die Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen wird durch Adsorption der Schwefelverbindungen an Zeolithen, die Kupfer, Silber oder Zink oder deren Mischungen enthalten, erreicht.

Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen.

**EP 0 354 316 A1**

## Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide oder deren Mischungen enthalten.

Schwefelverbindungen sind allgemein bekannt als Katalysatortgifte, besonders für Katalysatoren, die Übergangsmetalle der Gruppe 8 enthalten. Aufgrund ihres oft unangenehmen Geruches sind sie darüber hinaus z. B. in Propan und Butanen unerwünscht, die zunehmend Verwendung im Aerosolbereich finden. Selbst Schwefelgehalte, die weit unter 0,1 ppm liegen, können hier noch als sehr störend empfunden werden.

Insbesondere die Entfernung von Di-, Tri- und höheren Oligosulfiden ist deshalb wichtig, da viele petrochemisch gewonnene Kohlenwasserstoffe, bedingt durch ihre Vorreinigung, z. B. nach dem Merox-Verfahren gemäß EP-A 0 235 462 diese Verbindungen enthalten.

Es ist bekannt, Sulfide und Disulfide durch Adsorption zu entfernen. Häufig untersuchte Adsorptionsmittel sind z. B. Aktivkohle, Zeolithe und poröse Silikate.

N. Gryazev et al. beschreiben die Adsorption von Sulfiden und Disulfiden aus Lösungen an Zeolithen, Silikagel und Aluminosilikaten (Khim. Seraorg. Soedin., Soderzh. Neft. Nefteprod., 9 (1972), 415 - 420). S.

Tanada und K. Boki untersuchten ebenfalls die Entfernung von Schwefelverbindungen an Zeolithen und Silikaten, darüber hinaus aber noch Aktivkohle für die Adsorption von Dimethylsulfid (Tokushima Bunri Daigaku Kenkyu Kiyo, 15 (1976), 33 - 38).

I. P. Muklenov et al. entfernten Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid neben weiteren Verbindungen durch Adsorption an Aktivkohle aus Abgasen (Bum. Prom.-st. 7 (1978), 27 - 28).

Gemäß N. A. Sankhinet al., Bum. Prom.-st. 11 (1979), 27 - 28, ist es ebenfalls bekannt, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid neben weiteren Schwefelverbindungen, die bei der Herstellung von Sulfaten anfallen, an Aktivkohle zu adsorbieren.

Auch T. Suetaka und M. Munemori beschreiben die Adsorption von Sulfiden, und zwar von Dimethylsulfid und Diethylsulfid, an Aktivkohle (Akushū no Kenkyū 18; 72 (1987), 32 - 34).

Aus Shcherbina et al., Obshch. Prikl. Khim., No. 5 (1972), 113 - 114, ist die Adsorption von Schwefelverbindungen an Natrium-Zeolithen vom X-Typ und aus Mikhail'skaya et al., Khim. Khim. Tekhnol. 9 (1975), 64 - 66, an Natrium-Zeolithen vom Y-Typ bekannt. Mit Hilfe von Natrium-Zeolithen vom X-Typ lassen sich Disulfide ebenso wie Mercaptane aus Kohlenwasserstoffen entfernen, während dies bei Sulfiden nur unvollständig geschehen soll.

JP-OS 59/160 584 beschreibt die Adsorption von Disulfiden und Sulfiden neben  $H_2S$ , COS und Mercaptanen an schwermetallhaltiger Aktivkohle.

Im weiteren ist es aus DD-PS 241 196 und DD-PS 241 197 bekannt, Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen aus Kohlendioxidhaltigen Gasgemischen durch Adsorption an Zink- und mangan-Zeolithen des X-Typs zu entfernen.

Hierbei betrifft DD-PS 241 196 ein Verfahren zur Verhinderung der Kohlenoxisulfidbildung in Entschwefelungsprozessen und DD-PS 241 197 in sorptiven Trennprozessen.

Ziel dieser Verfahren ist es u. a., den Schwefelverlust infolge Kohlenoxisulfid-Bildung für die nachgeschaltete Elementarschwefelgewinnung zu senken.

Beide Verfahren können nur in dem sehr eingeschränkten Temperaturbereich von 10 bis 50 °C ausgeübt werden.

Gemäß DD-PS 241 197 ist eine thermische Regenerierung der mit Schwefelverbindungen beladenen Zeolithe möglich.

Alle bisher für die Adsorption von Sulfiden und Disulfiden beschriebenen Verfahren eignen sich nicht für die Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, Disulfide, Trisulfide, Tetrasulfide und weitere Polysulfide enthalten, zu entwickeln.

Überraschenderweise konnten bei Kohlenwasserstoffen mit einem sehr niedrigen Ausgangsschwefelgehalt durch Adsorption der Schwefelverbindungen an Kupfer-, Silber- und Zinkhaltigen Zeolithen Entschwefelungsgrade von weit über 90 % erzielt werden. Es gelingt sogar mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens, Kohlenwasserstoffe bei einem entsprechenden Ausgangsschwefelgehalt bis auf einen Restgehalt von unter 5 ppb S zu entschwefeln.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide oder deren Mischungen enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man diese Kohlenwasserstoffe mit Zeolithen, die Kupfer, Silber oder Zink oder deren Mischungen enthalten, in Kontakt bringt.

Unter Feinentschwefelung ist hierbei die Entschwefelung von Kohlenwasserstoffen zu verstehen, die weniger als 20 Gew.-ppm Schwefel, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-ppm Schwefel, enthalten.

Vorzugsweise enthalten die zu feinentschwefelnden Kohlenwasserstoffe 1 bis 20 Kohlenstoffatome.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase sowie  
5 kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeübt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Zeolithe können, z. B. in der Weise hergestellt werden, daß man die austauschbaren Kationen von Zeolithen ganz oder teilweise gegen Kationen der Metalle Kupfer und/oder Silber und/oder Zink austauscht. Für diesen Ionenaustausch können, z. B. Zeolithe der Typen A, X oder Y eingesetzt werden. Austauschbare Kationen sind beispielsweise Alkali- und/oder Ammoniumkationen.

10 Vorzugsweise beträgt der Gehalt des erfindungsgemäß verwendeten Zeolithen an Kupfer, Silber oder Zink jeweils mindestens 2 Gew.-% an 34, insgesamt 10 bis 100 Gew.-%.

Der Ionenaustausch kann kontinuierlich, z. B. in einer mit Zeolith gefüllten Kolonne erfolgen, die von einer wäßrigen oder organischen Lösung von Kupfer- und/oder Silber- und/oder Zinksalzen und/oder  
15 Komplexen durchströmt wird.

Ein diskontinuierlicher Ionenaustausch kann, z. B. durch Zugabe des Zeolithen in diese Lösung erfolgen, die anschließend geschüttelt wird.

Vorzugsweise findet der Ionenaustausch bei pH-Werten von 5 bis 12 statt, was unter anderem von der Stabilität des ausgewählten Zeolithen abhängt. Für den Austauschprozeß günstige Temperaturen liegen zwischen 20 und 80 °C; die Austauschzeiten variieren zwischen einigen Minuten bis zu mehreren Stunden.

20 Bevorzugte Konzentrationen der Kupfer- und/oder Silber- und/oder Zink-haltigen Lösungen liegen zwischen 0,1 und 10 mol pro Liter, und bevorzugte Korngrößen der Zeolithe zwischen 0,01 und 5 mm.

Nach erfolgtem Austausch können schwach adsorbierte Kupfer- und/oder Silber- und/oder Zinksalze und/oder Komplexe durch Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie z. B. Wasser oder einem Alkohol, vom Zeolithen entfernt werden.

25 Der ausgetauschte Zeolith wird bei ca. 100 bis 200 °C getrocknet und anschließend bei ca. 200 bis 600 °C thermisch nachbehandelt. Der fertige Kupfer- und/oder Silber- und/oder Zink-haltige Zeolith ist sowohl für die kontinuierliche als auch diskontinuierliche Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen zu verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Gas- oder Flüssigphase bei Temperaturen von 50 bis 350 °C, bevorzugt von 50 bis 130 °C, und bei Drücken von 1 bis 200 bar, bevorzugt von 1 bis 50 bar, durchgeführt werden.

30 Im weiteren kann das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich bei einer "weight hourly space velocity"

(WHSV = Menge Einsatzstoff

Menge des Zeolithen · Zeit

$\left[ \frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{h}} \right]$

von 0,05 bis 100 h<sup>-1</sup>, bevorzugt von 1 bis 40 h<sup>-1</sup>, ausgeübt werden.

40 Die Verfahrensbedingungen werden innerhalb obiger Grenzen in erster Linie durch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens festgelegt. So bestimmt z. B. die WHSV die Form der Durchbruchkurve und damit auch die Ausnutzung des Zeolithbettes bis zu der hoch tolerierbaren Durchbruchkonzentration an Schwefelverbindungen.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

45 Die Schwefelgehalte der Kohlenwasserstoffe wurden gaschromatographisch bestimmt, wobei ein flammenphotometrischer Detektor und eine Chromatographie-Säule vom Typ CP-Sil 5<sup>®</sup> der Fa. Chrompak verwendet wurden.

Alle Prozentangaben bedeuten Gewichtsprozente. Dasselbe gilt für die Angaben in ppm und ppb.

#### 50 Beispiel 1

500 g Natrium-Zeolith von Typ X wurden mit 750 ml einer 1 molaren ZnCl<sub>2</sub>-Lösung versetzt, deren pH-Wert man zuvor mit konz. Salzsäure auf 5 eingestellt hatte. Die Suspension wurde 24 h bei 80 °C gerührt, der Zeolith anschließend bei 100 °C getrocknet und bei 300 °C thermisch nachbehandelt. Der Zn-Gehalt des Zeolithen betrug 6,23 %.

n-Butan mit einem Ausgangsgehalt von 60 ppb Schwefel in Form von Dimethyldisulfid wurde für 48 h kontinuierlich bei einer WHSV von 0,75 h<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 100 °C bei einem Druck von 20 bar

an dem oben beschriebenen Zn-Zeolithen bis auf einen Restgehalt von < 5 ppb S entschwefelt.

### Beispiel 2

n-Butan, verunreinigt mit 150 ppb S in Form von Dimethyldisulfid, wurde kontinuierlich mit einer WHSV von  $4 \text{ h}^{-1}$  vier Tage lang bei einer Temperatur von  $120^\circ \text{C}$  und einem Druck von 50 bar über einen Kupfer-Zeolithen von Typ Y mit einem Cu-Gehalt von 4,5 % geleitet, der analog Beispiel 1 hergestellt worden war. Auch nach 4 Tagen lag der Schwefelgehalt des n-Butans noch unter der Nachweisgrenze von 5 ppb S.

### Beispiel 3

Der Versuch wurde analog Beispiel 2 bei einem Druck von 9 bar durchgeführt. Auch in diesem Fall wurde n-Butan bis auf einen Schwefelgehalt von < 5 ppb S entschwefelt.

### Beispiel 4

Ein Kupfer-Zeolith von Typ X mit einem Cu-Gehalt von 5,1 %, hergestellt analog Beispiel 1, wurde unter den in Beispiel 2 genannten Bedingungen getestet. Das n-Butan konnte auch in diesem Fall bis auf einen Schwefel-Gehalt von < 5 ppb S entschwefelt werden.

### Beispiel 5

n-Butan mit einem Dimethyldisulfidgehalt, gerechnet als 2 ppm S, wurde bei einer WHSV von  $3,75 \text{ h}^{-1}$ , einer Temperatur von  $120^\circ \text{C}$  und einem Druck von 30 bar 2 Tage kontinuierlich an einem Kupfer-Zeolithen vom Typ X mit einem Cu-Gehalt von 10 %, hergestellt analog Beispiel 1, bis auf einen Restgehalt von 20 ppb S entschwefelt.

### Beispiel 6

Mit 500 ppb S in Form von Methyl-2-butylsulfid verunreinigtes n-Butan wurde mit einer WHSV von  $1,5 \text{ h}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $60^\circ \text{C}$  und einem Druck von 20 bar über einen Zeolithen vom Typ X, hergestellt analog Beispiel 1, geleitet, der 6 % Zn und 4 % Cu enthielt. Nach einer Laufzeit von 48 h wurde eine Entschwefelung bis auf 43 ppb S erreicht.

### Beispiel 7

Analog zu Beispiel 6 wurde ein Gemisch von  $\text{C}_{20}$ -Olefinen (Buten-Pentamere) entschwefelt. Der Restgehalt an Schwefel betrug 32 ppb S.

### Beispiel 8

Ein Zeolith vom Typ X, hergestellt analog Beispiel 1, mit einem Ag-Gehalt von 10 % und einem Cu-Gehalt von 2 % wurde bei einer WHSV von  $1,5 \text{ h}^{-1}$ , einer Temperatur von  $130^\circ \text{C}$  und einem Druck von 5 bar zur Entschwefelung von n-Butan mit einem Schwefelgehalt von 2 ppm S in Form von Methyl-1-butylsulfid (50 %) und Methyl-2-butylsulfid (50 %) eingesetzt. Nach einer Laufzeit von 36 Stunden betrug der Schwefelgehalt des n-Butans nur noch 27 ppb S.

### Beispiel 9

Die Entschwefelung von n-Butan, das 150 ppb S in Form von Dimethyltrisulfid enthielt, wurde analog

Beispiel 2 durchgeführt. Es konnte ein Restschwefelgehalt von  $< 5$  ppb S, d. h. unterhalb der Nachweisgrenze, erzielt werden.

## 5 Beispiel 10

Ein Propen/Propan-Gemisch, bestehend aus ca. 75 % Propen und ca. 25 % Propan, das 646 ppb S in Form von Dimethyldisulfid und Dimethyltrisulfid enthält (Gaschromatogramm siehe Abb. 1), wurde mit einem Palladium-Hydrierkatalysator bei einer Temperatur von 20 °C und einem Druck von 15 bar in

10 Kontakt gebracht.

Hierbei wurden die beiden obengenannten Schwefelverbindungen in eine Vielzahl neuer schwefelhaltiger Verbindungen mit Methyl-propylsulfid als Hauptkomponente umgewandelt (Gaschromatogramm siehe Abb. 2).

Dieses Reaktionsgemisch entschwefelte man 36 h lang an einem Zeolithen vom Typ X mit einem Gehalt von 10 % Ag und 2 % Cu, hergestellt analog Beispiel 1, bei einer Temperatur von 110 °C, einem Druck von 10 bar und einer WHSV von 20 h<sup>-1</sup>. Das so erhaltene Propen/Propan-Gemisch enthielt nur noch einen Restschwefelgehalt von  $< 5$  ppb S (Gaschromatogramm siehe Abb. 3).

Zu den Abbildungen 1 bis 3:

In den Abbildungen 1 bis 3 sind die Ergebnisse der gaschromatographischen Analysen wiedergegeben. Es ist jeweils die Peak-Intensität in Abhängigkeit von der Retentionszeit aufgetragen.

Abb.: 1 Gaschromatogramm des Propen/Propan-Ausgangsgemisches

Abb.: 2 Gaschromatogramm des Propen/Propan-Gemisches nach Kontakt mit dem Hydrierkatalysator

Abb.: 3 Gaschromatogramm des entschwefelten Propen/Propan-Gemisches. Die einzelnen Peaks in den Gaschromatogrammen wurden wie folgt identifiziert:

25 1 Propen/Propan

2 Dimethyldisulfid

3 Dimethyltrisulfid

4 Methyl-propylsulfid

5 verschiedene andere Schwefelverbindung

## 30 Vergleichsbeispiele

35 Vergleichsbeispiel 1 gemäß Shcherbina et al., Obsch. Prikl. Khim., No. 5 (1972), 113 - 114.

Beispiel 2 wurde an einem nichtausgetauschten Natrium-Zeolithen vom Typ X wiederholt. Nach vier Tagen fand man nach dem Zeolithbett die gleichen Schwefelgehalte wie im Zulauf, und zwar ca. 150 ppb S.

40 Vergleichsbeispiel 2 gemäß Shcherbina et al., Obsch. Prikl. Khim., No. 5 (1972), 113 - 114

Beispiel 6 wurde an einem nichtausgetauschten Natrium-Zeolithen vom Typ X wiederholt. Wie im Vergleichsbeispiel 1 fand man auch hier einen vollständigen Durchbruch von Methyl-2-butyisulfid, und zwar

45 Vergleichsbeispiel 3 gemäß JP 59/160 584

50 Beispiel 2 wurde an Aktivkohle als Entschwefelungsmedium mit einem Kupfer-II-oxid-Gehalt von 5,5 % wiederholt. Nach dem Entschwefelungsversuch enthielt das n-Butan noch ca. 85 ppb S.

55 Vergleichsbeispiel 4 gemäß DD-PS 241 196 und DD-PS 241 197

Beispiel 6 wurde an einem Mangan-Zeolithen vom Typ X mit einem Gehalt von 8 % Mangan wiederholt. Das n-Butan wies nach dem Entschwefelungsversuch den hohen Restgehalt von 350 ppb S in Form von Methyl-2-butyisulfid auf.

# Ansprüche

1. Verfahren zur Feinentschwefelung von Kohlenwasserstoffen, die Sulfide, Disulfide, Trisulfide oder Tetrasulfide oder deren Mischungen enthalten,

dadurch gekennzeichnet,

daß man diese Kohlenwasserstoffe mit Zeolithen, die Kupfer, Silber oder Zink oder deren Mischungen enthalten, in Kontakt bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Gehalt des Zeolithen an Kupfer, Silber oder Zink jeweils mindestens 2 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß man die Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen von 50 bis 350 °C feinentschwefelt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß man die Kohlenwasserstoffe bei Drücken von 1 bis 200 bar feinentschwefelt.

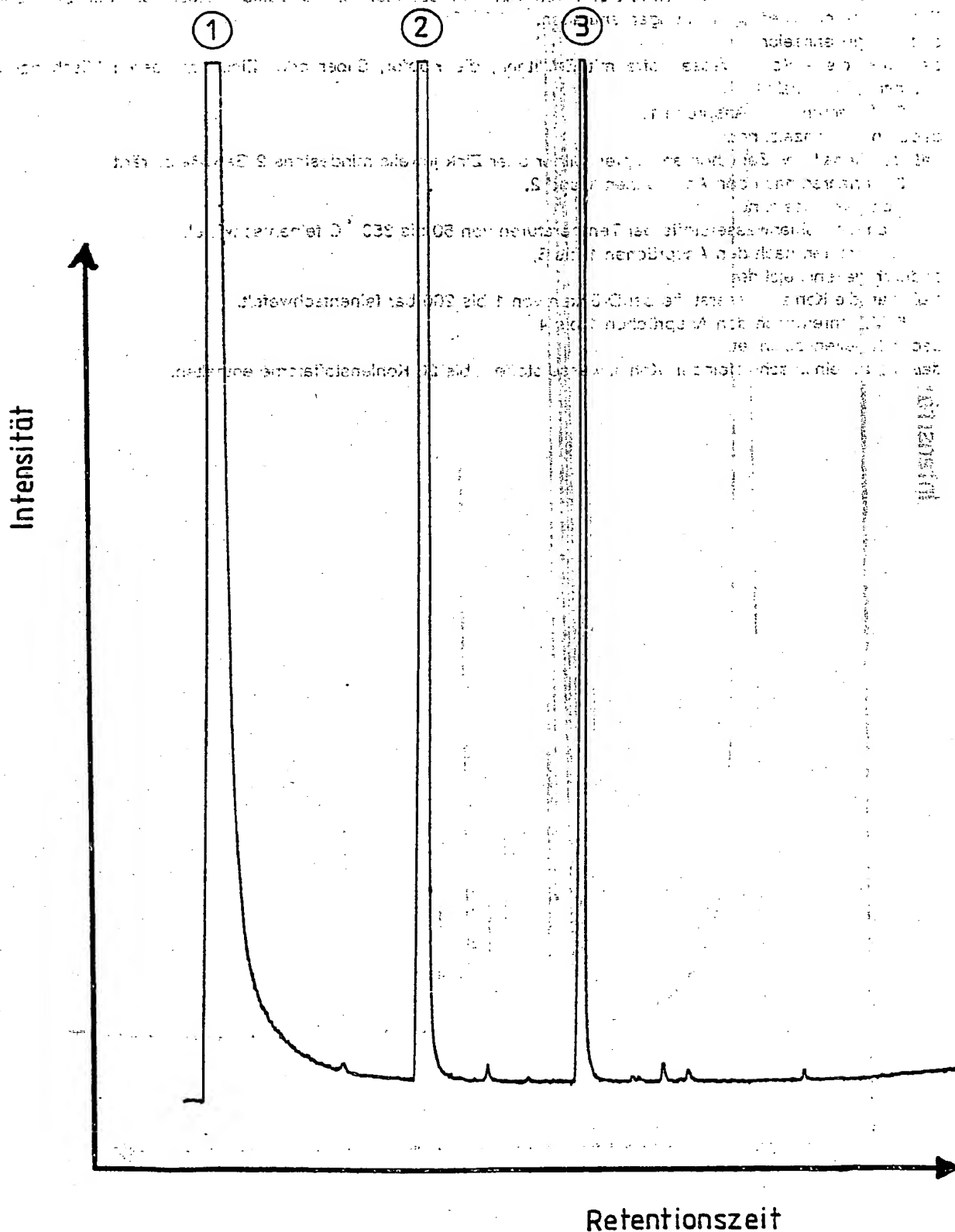
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

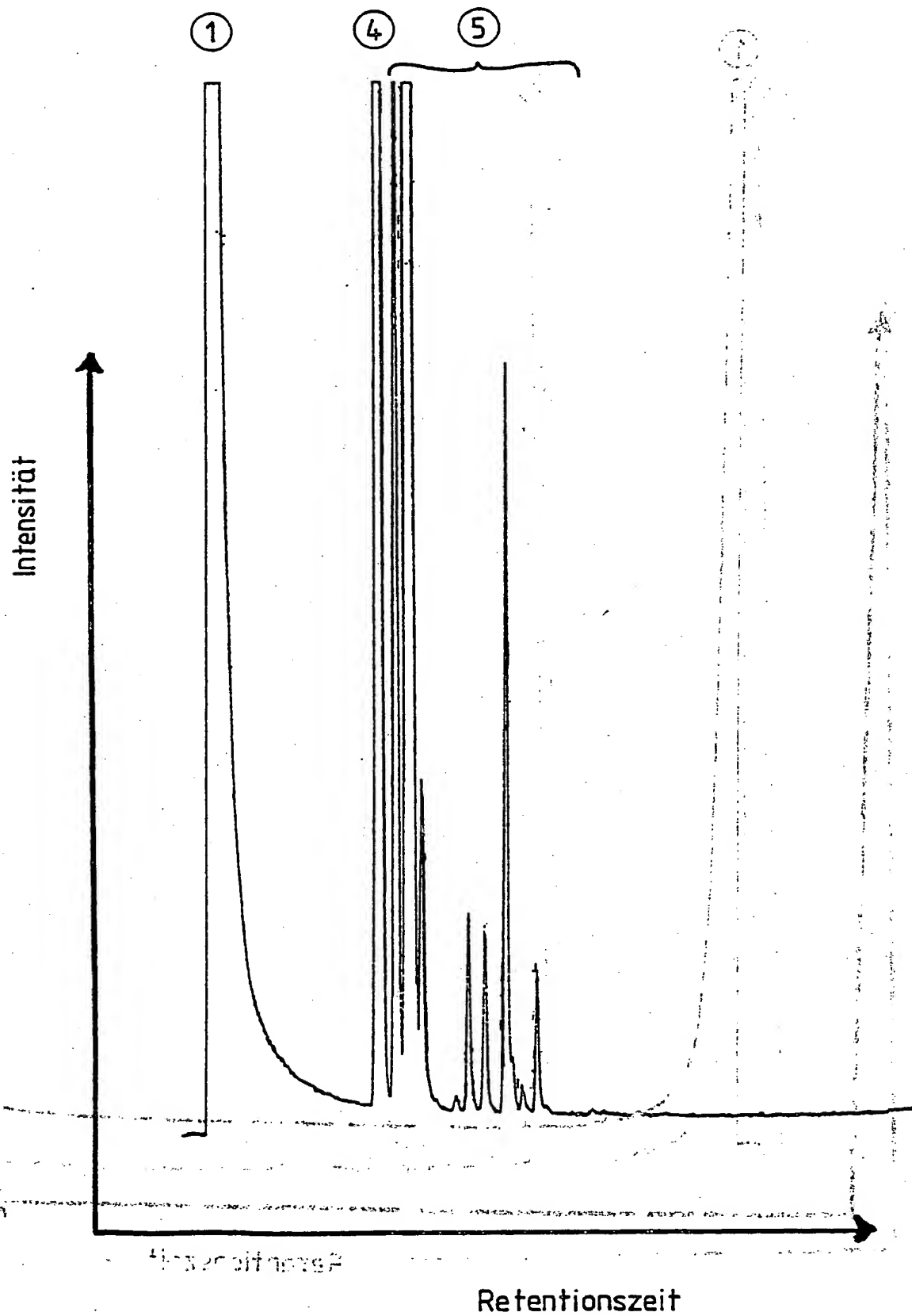
daß die zu feinentschwefelnden Kohlenwasserstoffe 1 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten.

## Abbildung 1

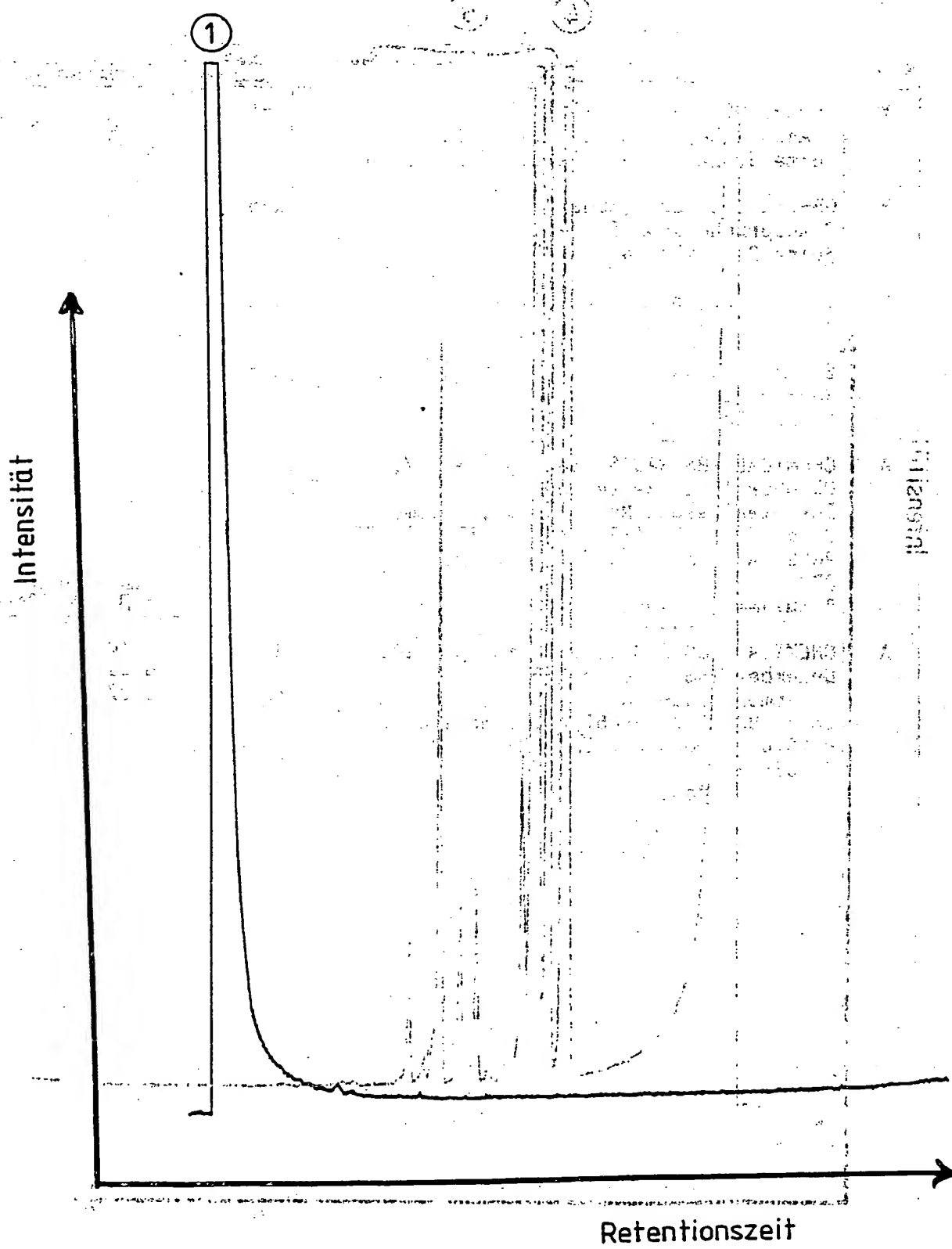
O.Z. 4336



# Abbildung 2



# Abbildung 3





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 11 0336

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
Y	EP-A-0 056 197 (EXXON) * Ansprüche; Seite 2, Zeilen 11-16; Seite 6, Zeile 33 - Seite 7, Zeile 16 *	1-5	C 10 G 25/05 C 07 C 7/13
Y	GB-A-1 168 822 (HOWE-BAKER) * Ansprüche 1-4; Seite 1, Zeile 82 - Seite 2, Zeile 14 *	1-5	
Y	US-A-4 188 285 (MICHLMAYR) * Ansprüche 1-6 *	1-2	
A	EP-A-0 064 464 (COMPAGNIE FRANCAISE DE RAFFINAGE) * Ansprüche 1-7 *	1-5	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 95, Nr. 7, Oktober 1981, Seite 159, Zusammenfassung Nr. 118166y, Columbus, Ohio, US; & SU-A-827 532 (INSTITUTE OF PHYSICAL-ORGANIC CHEMISTRY etc.) 07-05-1981 * Zusammenfassung *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 95, Nr. 24, Dezember 1981, Seite 155, Zusammenfassung Nr. 206517u, Columbus, Ohio, US; & SU-A-857 230 (INSTITUT OF PHYSICAL-ORGANIC CHEMISTRY etc.) 23-08-1981 * Zusammenfassung *	1	C 10 G B 01 J C 07 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		26-10-1989	MICHIELS P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 01/23190

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0354316	A	14-02-1990	DE 3825169 A1	01-02-1990
			AT 137528 T	15-05-1996
			BR 8903639 A	13-03-1990
			CA 1324974 A1	07-12-1993
			CS 8904078 A3	13-05-1992
			DD 284040 A5	31-10-1990
			DE 58909668 D1	05-06-1996
			EP 0354316 A1	14-02-1990
			ES 2087064 T3	16-07-1996
			FI 893485 A ,B,	24-01-1990
			JP 2073887 A	13-03-1990
			JP 2656981 B2	24-09-1997
			NO 893004 A ,B,	24-01-1990
			RU 2021327 C1	15-10-1994
			SU 1834898 A3	15-08-1993
			SU 1839675 A3	30-12-1993
			US 5146039 A	08-09-1992
			ZA 8905561 A	25-04-1990
US 3211644	A	12-10-1965	CH 409897 A	31-03-1966
			DE 1260060 B	
			GB 902661 A	09-08-1962
			NL 126665 C	
			NL 262414 A	
EP 0056197	A	21-07-1982	US 4358297 A	09-11-1982
			AU 553900 B2	31-07-1986
			AU 7907081 A	08-07-1982
			CA 1172178 A1	07-08-1984
			DE 3169218 D1	11-04-1985
			EP 0056197 A1	21-07-1982
			JP 1047216 B	12-10-1989
			JP 1560294 C	31-05-1990
			JP 57135029 A	20-08-1982
WO 0024695	A	04-05-2000	US 6215037 B1	10-04-2001
			AU 6507399 A	15-05-2000
			EP 1124778 A1	22-08-2001
			WO 0024695 A1	04-05-2000
US 2606938	A	12-08-1952	NONE	
US 3189658	A	15-06-1965	NONE	
US 3243471	A	29-03-1966	NONE	
US 3409692	A	05-11-1968	NONE	

1 0741

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**